

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 400**

51 Int. Cl.:

C04B 41/00	(2006.01) C04B 35/66	(2006.01)
C04B 41/87	(2006.01) C04B 35/64	(2006.01)
C04B 35/626	(2006.01)	
C04B 41/50	(2006.01)	
F27D 1/00	(2006.01)	
C04B 35/101	(2006.01)	
B32B 18/00	(2006.01)	
C04B 35/443	(2006.01)	
C04B 35/63	(2006.01)	
C04B 35/634	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2015 PCT/IB2015/054421**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016 WO16198917**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2015 E 15744663 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3307695**

54 Título: **Materiales refractarios para aplicaciones en cámaras de combustión destinadas a producir energía y/o eliminación de residuos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.11.2019

73 Titular/es:
**RINA CONSULTING - CENTRO SVILUPPO
MATERIALI S.P.A. (100.0%)
Via di Castel Romano 100-102
00129 Rome (RM) , IT**

72 Inventor/es:
**OLEVANO, DANIELA y
MARTELLI, STEFANO**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 730 400 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales refractarios para aplicaciones en cámaras de combustión destinadas a producir energía y/o eliminación de residuos

Campo de aplicación y descripción resumida

- 5 El objeto de estudio de la presente invención se refiere a materiales refractarios y a su uso para revestir la superficie interior de las cámaras de combustión. El campo de aplicación abarca desde unidades de combustión a carbón convencionales para producir energía hasta incineradores para la eliminación de residuos, preferiblemente residuos sólidos municipales. En particular, para las unidades de combustión a carbón, la tendencia actual es reemplazar, en parte, el combustible fósil por biomasa en un procedimiento que toma el nombre de cocombustión. Tanto en los
- 10 incineradores como durante los procedimientos de cocombustión, dada la alta variabilidad de las especies químicas incluidas, se desencadenan fenómenos que dañan los revestimientos interiores de la planta, reduciendo la vida media de los mismos.

- La invención tiene aplicación con el uso de materiales refractarios caracterizados por la presencia de varias capas con una composición química diferente con el fin de formar un gradiente a lo largo de la sección transversal del material.
- 15 La presencia de un gradiente de composición sirve para combinar la resistencia a la corrosión de la capa superficial, orientada hacia el interior de la cámara de combustión, con la resistencia al choque térmico de la masa del material. Se deduce que un refractario con un gradiente de composición es más adecuado para resistir en entornos críticos que los refractarios convencionales.

Técnica anterior

- 20 Los refractarios utilizados en la actualidad como revestimientos interiores de las cámaras de combustión son predominantemente a base de mullita. Son refractarios de aluminosilicato caracterizados por una buena resistencia al impacto.

Sin embargo, en presencia de biomasa, la combustión libera especies alcalinas, tales como el potasio (K) y el sodio (Na), que actúan sobre los refractarios de acuerdo con dos vías prevalentes:

- 25 1. Reaccionan con la sílice (SiO_2), disminuyendo su punto de fusión y facilitando así los fenómenos de corrosión/erosión;
2. En ausencia de sílice, reaccionan con la alúmina (Al_2O_3), produciendo fases cristalinas con una expansión en volumen y posible fragmentación del refractario.

- 30 En el caso específico de las plantas que utilizan la combustión en lecho fluidizado, el fenómeno de la corrosión está acompañado por el de la erosión, causado por la circulación del lecho. Los refractarios que contienen sílice se dañan particularmente en presencia de la corrosión y la erosión alcalina causadas por el lecho fluidizado.

Para evitar dichos fenómenos de daño, se utilizan dos tipos de refractarios:

1. Materiales densos con un alto contenido de alúmina;
2. Materiales densos a base de carburo de silicio (SiC).

- 35 Estas dos soluciones son extremadamente costosas e introducen problemas de ciclos térmicos.

Una propuesta alternativa es un refractario con un gradiente de composición (refractario graduado por composición) que optimice la propiedad de resistencia al impacto junto con la resistencia a la corrosión.

- 40 Para el diseño de crisoles de alto horno, la patente CN203728861 propone una distribución de ladrillos de carbono refractarios con un gradiente de conductividad térmica con el fin de reducir la rotura causada por los choques térmicos; sin embargo, no proporciona indicaciones sobre cómo resolver el problema de la resistencia a la corrosión.

Descripción detallada de la invención

La presente invención propone una combinación específica de especies químicas que forman el material refractario utilizable en plantas para la cocombustión con biomasa o en incineradores, de acuerdo con las reivindicaciones. El término refractario y la expresión material refractario son intercambiables.

Descripción de las figuras

La Figura 1: es una vista en perspectiva de la sección transversal de un refractario con un gradiente de composición. Las capas con una composición química diferente se identifican a lo largo de la sección transversal del material compuesto.

La Figura 2: es un refractario con un gradiente de composición para aplicaciones en plantas de combustión en presencia de biomasa.

La Figura 3: es un diagrama de un ensayo de corrosión con una mezcla corrosiva (escoria) que consiste en $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$.

5 La Figura 4: es una sección transversal típica de un refractario después de un ensayo de corrosión. La muestra (rectángulo blanco en el centro) está rodeada por escoria corrosiva solidificada (capa vítrea) y el crisol (porción externa).

La Figura 5: es la penetración de potasio, un agente corrosivo, en un refractario con una composición química diferente.

La Figura 6: son 3 muestras de ensayo de refractarios con un gradiente de composición como en el ejemplo 1 (MR1) después de un ensayo de choque térmico.

10 La Figura 7: es una tendencia en la refractariedad bajo carga del material compuesto con un gradiente de composición MR1. L_0 indica la longitud del material refractario en el cilindro a la temperatura de 0°C ; dL indica la variación en la longitud del material refractario en el cilindro; dL_{max} indica la variación máxima en la longitud del material refractario en el cilindro; T = temperatura.

15 La solución propuesta consiste en el uso de materiales refractarios, en los que la variación composicional se logra a partir de dos tipos de material refractario:

- Un material de mayor calidad (libre de sílice, rico en alúmina y con un porcentaje variable de óxido de calcio (CaO) y/o magnesio (MgO)), utilizado para la capa orientada hacia el entorno de combustión (lado del fuego), con el fin de prestar propiedades de resistencia a la corrosión a la superficie;

20 • Un material más económico y convencional (por ejemplo, mullita, andalucita) resistente al choque térmico, utilizado en la parte gruesa del refractario en la parte posterior (lado de la masa) y cuya función es aislar térmicamente y resistir a los choques térmicos;

La invención propone además interponer al menos una tercera capa con una composición intermedia (capa intermedia) con el fin de disminuir/eliminar posibles tensiones generadas por las diferentes expansiones térmicas y facilitar la adherencia entre las dos capas externas.

25 La Figura 1 muestra una vista en perspectiva de la sección transversal de un compuesto refractario típico realizado de acuerdo con los criterios de la invención propuesta. Las tres capas con una composición química diferente se indican en la figura: lado del fuego (A), capa intermedia (B) y lado de la masa (C). Esta es la configuración básica del material compuesto refractario. Con el fin de mejorar la adherencia y minimizar las tensiones debidas al diferente comportamiento térmico de las capas externas (lado del fuego y lado de la masa), es posible hacer un material compuesto refractario con un gradiente de composición que tenga una configuración mejorada caracterizada por la interposición de varias capas de transición con una composición intermedia diferente: B1, B2, B3, etc.

En la figura, se puede observar además que el material compuesto refractario se puede elaborar con paredes laterales inclinadas para adaptarse mejor al revestimiento interior de una cámara de combustión, cuya forma es comúnmente cilíndrica.

35 Las composiciones químicas propuestas para las tres capas del material compuesto refractario se indican en la Tabla 1.

Tabla 1 composición química de las tres capas del material compuesto refractario

Capa	Posición	Función	Composición química
A	Lado del fuego	Resistencia a la corrosión	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO}$
B	Capa intermedia	Adherencia + tensiones minimizadoras	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{CaO}$
C	Lado de la masa	Resistencia al choque térmico	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO}$

40 La capa A, o el "lado del fuego", consiste en un refractario con un tamaño de partícula menor que o igual a 6 mm, cuyo objeto es crear una superficie con baja porosidad y, por lo tanto, menos sujeta a la penetración física de los agentes corrosivos. La composición química del lado del fuego del refractario puede variar dentro de los intervalos indicados en la siguiente tabla.

Tabla 2: contenidos mínimos y máximos de los compuestos que componen la composición química de la capa A, o el "lado del fuego", expresados como un porcentaje (%) en peso de material final.

Lado del fuego (A)	Contenido mínimo	Contenido máximo
Compuesto químico	% en peso	% en peso
Al ₂ O ₃	80	99
MgO	0	10
CaO	1	10

Con el fin de preparar la mezcla de cemento, el agua destilada se añade en una cantidad que varía del 3 al 15% del peso total del refractario, una cantidad que se pierde durante el tratamiento térmico.

- 5 El espesor de la capa del lado de fuego en el material compuesto refractario varía preferiblemente de 2 a 10 mm.

En una realización preferida, la magnesia está presente como aluminato de magnesio (MgAl₂O) en la forma cristalográfica de espinela.

- 10 En una realización adicional, con el fin de obtener una capa del lado del fuego particularmente resistente a la corrosión alcalina, parte del óxido de calcio y alúmina está presente en la forma cristalográfica de hexa-aluminato de calcio (Ca (Al₂O₃)₆).

La mezcla de la capa intermedia, o capa B, consiste en partículas que tienen un tamaño menor que o igual a 10 mm. En la configuración básica, la composición química de la capa B es una mezcla con el 50% en volumen del material refractario utilizado para el lado del fuego y el 50% restante consiste en el material refractario de la capa de la masa.

La composición química de la capa intermedia puede variar dentro de los siguientes intervalos:

- 15 Tabla 3: contenidos mínimos y máximos de los compuestos que constituyen la composición química de la capa intermedia o capa B, expresados como un porcentaje (%) en peso del material final.

Capa intermedia (B) 50:50 (% en volumen del material de capa A: % en volumen del material de capa C)	Contenido mínimo	Contenido máximo
Compuesto químico	% en peso	% en peso
Al ₂ O ₃	68	95,4
SiO ₂	3,8	18
MgO	0	6
CaO	0,8	8

- 20 Con el fin de facilitar la homogeneización de los diversos componentes, se propone añadir un agente dispersante a la mezcla B. Un agente dispersante es un aditivo orgánico y, como todos los aditivos orgánicos, no aparece en el cálculo del porcentaje de los compuestos químicos del refractario. Se añade a la mezcla refractaria en una cantidad que va desde el 0 al 3% con respecto al peso total del componente refractario. Los agentes dispersantes preferidos son polielectrolitos sintéticos tales como el poliacrilato de amonio u otros dispersantes a base de alúmina (tales como los tipos ADS y ADW).

Con el fin de preparar la mezcla cementosa, se añade agua destilada en una cantidad que varía del 3 al 15% del contenido total de refractario y que se pierde durante el tratamiento térmico.

- 25 La capa intermedia B del material compuesto refractario tiene preferiblemente un espesor que varía de 2 a 10 mm.

En la configuración mejorada, se puede realizar más de una capa intermedia B (B1, B2, B3, etc.), con porcentajes en volumen de los materiales del lado del fuego y del lado de la masa que se puedan variar de manera que se forme el gradiente de composición a lo largo de sección transversal del refractario.

- 30 El material refractario que forma la capa de la masa, o capa C, del refractario consiste en un cemento refractario con un tamaño de partícula menor que o igual a 10 mm y tiene una composición química que puede variar dentro de los siguientes intervalos:

Tabla 4: contenidos mínimos y máximos de los compuestos que componen la composición química de la capa de la masa o capa C, expresados como un porcentaje (%) en peso del material final.

Capa de la masa (C)	Contenido mínimo	Contenido máximo
Compuesto químico	% en peso	% en peso
Al ₂ O ₃	50	90
SiO ₂	9,5	45
CaO	0,5	5,0

Con el fin de preparar la mezcla cementosa, se añade agua destilada en una cantidad que varía del 3 al 15% del contenido total de refractario y que se pierde durante el tratamiento térmico.

- 5 La capa C del material compuesto refractario tiene preferiblemente un espesor de 10 a 80 mm.

Con el fin de producir un material compuesto refractario con un gradiente de composición destinado a la caracterización, las diversas mezclas se pueden moldear secuencialmente en un molde para formar las diferentes capas y el material procesado de acuerdo con la norma UNI EN ISO 1927-5:2013.

- 10 El material compuesto refractario se puede aplicar en la cámara de combustión de una planta industrial de dos maneras diferentes:

1. rociando, con una pistola rociadora, las tres o más capas sucesivas de las mezclas de refractario con una composición química diferente;

2. instalando un revestimiento que comprende materiales compuestos refractarios con un gradiente de composición prefabricado con anterioridad mediante la conformación en moldes.

15 Descripción detallada de la invención

Con la ayuda de las figuras y ejemplos que se anexan, ahora se proporcionará una descripción de realizaciones particulares con la finalidad de ofrecer una mejor comprensión de los objetos, características, ventajas y modos de aplicación de la invención. Cabe resaltar que la presente invención no se limita solamente a los ejemplos expuestos a continuación.

- 20 Ejemplo 1: Material compuesto refractario (MR1) adecuado para su uso en cámaras de combustión para la producción de energía

El material compuesto refractario del ejemplo 1 se produjo por colado en secuencia tres cementos refractarios que tenían una composición química diferente, de acuerdo con la configuración básica (capas A, B y C). Para este fin, se usó un molde de madera con dimensiones de 170x100x65 mm.

- 25 Con el fin de obtener una capa de la masa, o capa C, de aproximadamente 50 mm de espesor, se pesó una cantidad de 2.004 g de cemento refractario; el cemento tenía una clase de tamaño de partícula de 6 mm y la siguiente composición química:

Tabla 5 composición química de la capa de la masa, o capa C, del refractario

Capa de la masa (C)	Contenido	Porcentaje en peso
Compuesto químico	[g]	[%]
Al ₂ O ₃	1.173,9	58,6
CaO	47,4	2,4
SiO ₂	782,6	39,0
Total	2.003,9	100,0

- 30 Este es un refractario a base de aluminosilicato típico convencionalmente utilizado para revestir cámaras de combustión. El polvo refractario se mezcló por medio de un mezclador y se añadieron lentamente 112 g de agua destilada con el fin de obtener una mezcla con suficiente fluidez para el colado. La mezcla se vertió en el molde de modo que formara la denominada capa de la masa o capa C. Con el fin de distribuir el material refractario

uniformemente en el molde, el sistema se hizo vibrar durante 60 segundos en una plataforma especial, fijándose la amplitud de vibración en 0,50 mm y la frecuencia en 50 Hz. A continuación, la superficie superior del refractario colado se rayó para facilitar la adherencia de la siguiente capa de refractario. La capa de la masa así formada se identificará en lo sucesivo con la etiqueta SAC.

- 5 Con el fin de formar una capa intermedia, o capa B, de aproximadamente 5 mm de espesor, se mezcló una cantidad del 50% en volumen del cemento refractario del lado del fuego con una cantidad equivalente (50% en volumen) del cemento refractario del lado de la masa de manera que se obtuviera una mezcla con la siguiente composición química:

Tabla 6 composición química de la capa intermedia o capa B

Capa intermedia (B) 50:50 (% en volumen del material de capa A: % en volumen del material de capa C)	Contenido	Porcentaje en peso
Compuesto químico	[g]	[%]
Al ₂ O ₃	195,2	77,2
MgO	14,2	5,6
CaO	4,4	1,7
SiO ₂	39,1	15,5
Total	252,9	100,0

- 10 El tamaño máximo de partícula de los polvos utilizados es de 6 mm. Se añadió un agente dispersante a base de alúmina a la mezcla refractaria descrita anteriormente (Tabla 6) en una cantidad del 1% en peso, con respecto al peso total del componente refractario. Los polvos se mezclaron con un mezclador mientras se añadía gota a gota una cantidad de agua destilada igual a 11,6 g. Se obtuvo una mezcla homogénea, con una fluidez adecuada para el colado en el molde sobre la capa C. La mezcla se distribuyó luego dentro del molde de manera que se formara una capa de espesor homogéneo. La superficie superior de la capa B se rayó para favorecer la adherencia con la última capa, o
- 15 capa A, de cemento refractario.

Con el fin de formar una capa resistente a la corrosión (lado del fuego) de aproximadamente 10 mm de espesor, se pesó y mezcló una cantidad de 610,9 g de cemento refractario con la siguiente composición química:

Tabla 7 composición química de la capa resistente a la corrosión o lado del fuego

Lado del fuego (A)	Contenido	Porcentaje en peso
Compuesto químico	[g]	[%]
Al ₂ O ₃	545,9	89,4
MgO	56,7	9,3
CaO	8,3	1,3
Total	610,9	100,0

- 20 La magnesia está presente en esta mezcla sólo como aluminato de magnesio (MgAl₂O) en la forma cristalográfica de espinela, cuyo comportamiento dilatométrico lo hace mucho más similar a la alúmina, el principal componente del lado del fuego, que la magnesia. Esta última está sujeta a una considerable expansión térmica, que, dentro de un componente refractario, puede ser una causa de rotura durante el ciclo. De ello se deduce que el material compuesto refractario que contiene aluminato de magnesio en forma de espinela está menos sujeto a rotura debido al choque térmico que en el caso de la magnesia.

- 25 Para facilitar el mezclamiento, se añadió un agente dispersante a base de alúmina a la mezcla descrita anteriormente en una cantidad de 1% en peso, con respecto al peso total del componente refractario (Tabla 7).

El tamaño máximo de partícula de la mezcla fue de 2 mm.

Durante el mezclamiento, se añadieron lentamente 28,1 g de agua destilada con el fin de obtener una mezcla homogénea con suficiente fluidez para el colado en el molde. La mezcla así obtenida se vertió sobre la capa B y se

distribuyó para formar una capa de espesor homogéneo (lado del fuego) que identificaremos en lo sucesivo con la etiqueta MAS.

El compuesto verde así producido se preparó, secó y sinterizó de acuerdo con el procedimiento de la norma UNI EN ISO 1927-5: 2013. En la Figura 2 se muestra una vista en perspectiva del material compuesto refractario así producido.

5 Ejemplo 2: Compuesto refractario (BON) adecuado para su uso en plantas para la eliminación de residuos

El material compuesto refractario del ejemplo 2 se produjo mediante el colado de 4 capas de cemento refractario en secuencia en un molde, teniendo las capas una composición química diferente de acuerdo con una configuración mejorada: 2 de las 4 capas (B1 y B2) consistían en una composición intermedia con respecto a las capas exteriores (el lado de la masa C y el lado del fuego A) con el fin de mejorar la adherencia y disminuir las tensiones dentro del material compuesto refractario. Las dimensiones del molde de madera utilizado fueron 170x100x65 mm.

Con el fin de obtener una capa de la masa de aproximadamente 45 mm de espesor, se pesó una cantidad de 1.803 g de cemento refractario a base de aluminosilicato con la siguiente composición química:

Tabla 8 composición química de la capa de la masa del refractario.

Capa de la masa (C)	Contenido	Porcentaje en peso
Compuesto químico	[g]	[%]
Al ₂ O ₃	1.056,5	58,6
CaO	42,6	2,4
SiO ₂	704,3	39,0
Total	1.803,4	100,0

Este es un cemento refractario a base de aluminosilicato que se usa convencionalmente para revestir cámaras de combustión. El material tiene una clase de tamaño de partícula de 6 mm. La mezcla descrita anteriormente (Tabla 8) se mezcló mediante un mezclador y se añadieron lentamente 99 g de agua destilada con el fin de obtener una mezcla con suficiente fluidez para el colado. La mezcla se vertió en el molde de manera que se formara la llamada capa de la masa, que identificaremos en lo sucesivo con la etiqueta SAC. Con el fin de distribuir uniformemente el material refractario en el molde, el sistema se hizo vibrar durante 30 segundos en una plataforma especial, fijándose la amplitud de vibración en 0,50 mm y la frecuencia en 50 Hz. A continuación, la superficie superior del refractario colado se rayó para facilitar la adherencia de la siguiente capa.

Sobre la capa de la masa, se moldearon en secuencia dos capas (B1 y B2) con una composición química intermedia con respecto a las de la capa de la masa y la capa resistente a la corrosión.

Con el fin de obtener la primera capa intermedia (B1), de aproximadamente 5 mm de espesor, se mezcló una cantidad del 50% en volumen del cemento refractario del lado del fuego con una cantidad equivalente (50% en volumen) del cemento refractario del lado de la masa de manera que se obtuviera una mezcla con la siguiente composición química:

Tabla 9 composición química de la capa intermedia siendo el porcentaje en volumen de la composición de la masa y la composición resistente a la corrosión igual a 50:50

Capa intermedia (B1) 50:50 (% en volumen del material de capa A: % en volumen del material de capa C)	Contenido	Porcentaje en peso
Compuesto químico	[g]	[%]
Al ₂ O ₃	202,1	81,3
CaO	7,5	3,0
SiO ₂	39,1	15,7
Total	248,7	100,0

El tamaño máximo de partícula de los polvos utilizados fue de 6 mm.

Con el fin de facilitar la homogeneización de la mezcla, se añadió un agente dispersante a base de alúmina a la mezcla refractaria descrita anteriormente (Tabla 9) en una cantidad del 1% en peso, con respecto al peso total del componente refractario.

La mezcla se mezcló por medio de un mezclador al tiempo que se añadía lentamente una cantidad de agua destilada igual a 11,7 g. Se obtuvo una mezcla homogénea, con una fluidez adecuada para el colado en el molde por encima de la capa de la masa. La mezcla se distribuyó de manera que formara una capa de espesor constante. La superficie superior de la capa se rayó para favorecer la adherencia de la tercera capa de cemento refractario.

- 5 Con el fin de obtener una capa intermedia adicional (B2), de aproximadamente 5 mm de espesor, se mezcló una cantidad del 75% en volumen del cemento refractario del lado del fuego con una cantidad del 25% en volumen del cemento refractario del lado de la masa de manera que se obtuviera una mezcla con la siguiente composición química:

Tabla 10 Composición química de la capa intermedia con un porcentaje en volumen de la capa resistente a la corrosión con respecto a la capa de la masa igual a 75:25

Capa intermedia (B2) 75:25 (% en volumen del material de capa A: % en volumen del material de capa C)	Contenido	Porcentaje en peso
Compuesto químico	[g]	[%]
Al ₂ O ₃	244	89,6
CaO	8,8	3,2
SiO ₂	20	7,2
Total	272,8	100,0

- 10 El tamaño máximo de partícula de los polvos utilizados fue de 6 mm.

También se añadió un agente dispersante a base de alúmina a la mezcla refractaria descrita anteriormente (Tabla 10) en una cantidad del 1% en peso, con respecto al peso total del componente refractario.

Todos los ingredientes se mezclaron luego con un mezclador, con una cantidad de agua igual a 13,1 g que se añadió gota a gota para fluidizar la mezcla y hacerla moldeable. La mezcla se vertió luego en el molde y se distribuyó para formar una capa de espesor homogéneo.

- 15 Con el fin de obtener una capa resistente a la corrosión (lado del fuego) de aproximadamente 10 mm de espesor, se pesó una cantidad de 594 g de cemento refractario con la siguiente composición química:

Tabla 11: composición química de la capa resistente a la corrosión o capa del lado del fuego

Lado del fuego (A)	Contenido	Porcentaje en peso
Compuesto químico	[g]	[%]
Al ₂ O ₃	573,5	96,6
CaO	20,5	3,4
Total	594,0	100,0

- 20 Se observará que, para obtener una capa del lado del fuego particularmente resistente a la corrosión alcalina, se usó parte de una mezcla refractaria en la que parte del óxido de calcio y la alúmina está presente en la forma cristalográfica del hexa-aluminato de calcio (Ca(Al₂O₃)₆), cuyas propiedades de resistencia a la corrosión alcalina son bien conocidas.

Con el objeto de facilitar la homogeneización de los compuestos, se añadió un agente dispersante a base de alúmina a la mezcla descrita anteriormente (Tabla 11) en una cantidad del 1,5% con respecto al peso total del componente refractario.

- 25 El tamaño máximo de partícula de los polvos utilizados fue de 2 mm.

Durante el mezclamiento, se añadieron lentamente 27,9 g de agua destilada para obtener una mezcla homogénea con suficiente fluidez para ser moldeada en el molde con el fin de formar la capa resistente a la corrosión. A continuación, la mezcla se niveló de manera que se obtuviera una capa de espesor homogéneo, que se identificará en lo sucesivo con la etiqueta CA6 (lado del fuego A).

- 30 El compuesto verde así producido se preparó, secó y sinterizó de acuerdo con el procedimiento de la norma UNI EN ISO 1927-5:2013.

Caracterización del refractario con un ensayo de corrosión

Con el fin de verificar la resistencia a la corrosión de los materiales compuestos refractarios así producidos, se llevaron a cabo ensayos de acuerdo con el esquema estático que se muestra en la Figura 3. Estos son ensayos para los cuales no hay patrones específicos disponibles.

- 5 La muestra sometida a ensayo consistió únicamente en la capa del lado del fuego del material compuesto refractario, que durante el procedimiento se expone directamente a la atmósfera agresiva de la cámara de combustión.

10 Durante el ensayo, se sumergió una fracción representativa de la capa del lado del fuego en una mezcla corrosiva (escoria) que consistía en $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ con una relación de 2,5 en peso. La composición de la escoria se eligió porque es representativa de las especies que entran en contacto con el refractario durante los procedimientos de cocombustión. Cabe señalar que los agentes que son corrosivos para el refractario en estas condiciones son esencialmente especies alcalinas. En este ensayo específico, el potasio tiende a penetrar en el refractario, formando fases de bajo punto de fusión con la sílice o, alternativamente, en presencia de alúmina, fases cristalinas con una expansión en volumen. Ambas situaciones dañan el refractario. Por este motivo, el objetivo de los ensayos es verificar la concentración de potasio a una distancia diferente de la superficie del refractario después del ensayo. El ensayo se lleva a cabo manteniendo el sistema de escoria/refractario a una temperatura de 950°C, representativa del procedimiento de cocombustión, durante 72 horas.

20 Las muestras sometidas a ensayo se obtuvieron a partir tanto del material compuesto refractario del ejemplo 1, MAS (lado del fuego o capa A del material refractario MR1 del ejemplo 1) como del material compuesto refractario del ejemplo 2, CA6 (lado del fuego o capa A del material refractario BON del ejemplo 2). Por motivos de comparación, también se sometió a ensayo el material a base de aluminosilicato que forma la capa de la masa de los dos ejemplos (SAC) porque es representativo de los materiales convencionalmente utilizados en las cámaras de combustión (Figura 4).

25 Al final de cada ensayo, se investigaron las muestras analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La concentración de potasio (agente corrosivo) a una distancia diferente del borde se midió mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDX) con el fin de verificar la penetración. Los resultados del análisis se han comparado en el gráfico de la Figura 5.

30 De la gráfica se observa que la penetración del agente corrosivo es claramente menor ($[\text{K}_2\text{O}] \leq 1,5\%$), en el caso de los materiales nuevos (CA6 y MAS) que constituyen el lado de fuego del refractario, que en el material (SAC) ($7\% > [\text{K}_2\text{O}] > 1\%$), convencionalmente utilizado en las cámaras de combustión. Sobre la base de estos resultados, se puede concluir que la presencia de la capa en dirección a la cámara de combustión o del lado del fuego, tanto en la composición basada en aluminato de magnesio en forma de espinela (MAS) como en la composición basada en hexa-aluminato de calcio (CA6), garantiza excelentes propiedades de resistencia a la corrosión en el refractario en comparación con los refractarios convencionales.

Medición de la conductividad térmica

- 35 La determinación de la conductividad térmica de las capas del refractario es necesaria para permitir un dimensionamiento correcto del refractario en función del grado de aislamiento térmico que se debe alcanzar en la cámara de combustión.

La difusividad térmica (α) y el calor específico (C_p) de las capas externas del refractario se midieron de acuerdo con la norma ASTM E-1461. Los resultados se muestran en la Tabla 12 y en la Tabla 13.

- 40 Tabla 12: calor específico de los materiales que forman las capas externas del refractario en los dos ejemplos (MAS y CA6); los resultados del material convencionalmente utilizado en las cámaras de combustión (SAC) se incluyen como referencia

Calor específico C_p	Lado del fuego (A) del ejemplo 1: MAS	Lado del fuego (A) del ejemplo 2: CA6	Capa de la masa (C) de los ejemplos 1 y 2: SAC
Temperatura [°C]	[J/(g·K)]	[J/(g·K)]	[J/(g·K)]
500	0,96±0,08	1,09±0,05	1,03±0,02
1.000	1,72±0,19	1,74±0,20	1,65±0,17

Tabla 13: difusividad térmica de los materiales que forman las capas exteriores del refractario en los dos ejemplos (MAS y CA6); los resultados del material convencionalmente utilizado en las cámaras de combustión (SAC) se incluyen como referencia.

Difusividad térmica α	Lado del fuego (A) del ejemplo 1: MAS	Lado del fuego (A) del ejemplo 2: CA6	Capa de la masa (C) de los ejemplos 1 y 2: SAC
Temperatura [°C]	[mm ² /s]	[mm ² /s]	[mm ² /s]
500	0,92±0,02	0,72±0,01	0,59±0,01
1.000	0,86±0,04	0,74±0,03	0,61±0,01

La conductividad térmica (K) se derivó aplicando la siguiente fórmula:

$$K = \rho \cdot \alpha \cdot C_p$$

donde ρ es la densidad del material, que varía en función de la temperatura. Estos resultados se derivaron de medidas de expansión térmica realizadas en los materiales. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14: Conductividad térmica de los materiales que forman las capas externas del refractario en los dos ejemplos (MAS y CA6); los resultados del material convencionalmente utilizado en las cámaras de combustión (SAC) se incluyen como referencia.

Conductividad térmica K	Lado del fuego (A) del ejemplo 1: MAS	Lado del fuego (A) del ejemplo 2: CA6	Capa de la masa (C) de los ejemplos 1 y 2: SAC
Temperatura [°C]	[W/(m·K)]	[W/(m·K)]	[W/(m·K)]
500	2,24±0,05	1,60±0,08	1,43±0,05
1.000	3,72±0,38	2,58±0,28	2,33±0,35

Dependiendo de los requisitos de aislamiento térmico para las aplicaciones específicas, los espesores de las capas A, B y C del refractario deben variarse en función de estos resultados experimentales.

Medición de la resistencia al choque térmico

Se obtuvieron probetas cilíndricas con un diámetro de 35 mm y una altura de 50 mm del refractario con el fin de evaluar su resistencia al choque térmico de acuerdo con la norma DIN51068. De acuerdo con esta norma, las probetas de ensayo se someten a ciclos térmicos que comprenden las siguientes etapas:

1. secado a 110±5°C durante 30 minutos;
2. introducción en un horno fijado a una temperatura de 950°C con al menos 15 minutos de espera después de que se haya alcanzado la temperatura fijada;
3. extracción del horno y rápido enfriamiento por inmersión en agua fría.

Se considera que la probeta ha superado el ensayo si soporta 30 ciclos térmicos.

Se obtuvieron tres probetas de ensayo de cada uno de los materiales compuestos refractarios de los dos ejemplos para verificar la repetibilidad del ensayo de choque térmico sobre una base estadística mínima. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15: Resultados del ensayo de resistencia al choque térmico en los materiales compuestos

Nº. de probeta de ensayo	Ejemplo 1 (MR1)	Ejemplo 2 (BON)
1	Positivo	Positivo
2	Positivo	Positivo
3	Negativo (rotura en el 10º ciclo)	Negativo (rotura en el 13º ciclo)

Para ambos ejemplos (MR1 y BON) se puede observar que (Figura 6):

- dos de cada tres probetas de ensayo superaron el ensayo de choque térmico;

- la tercera probeta de ensayo se rompió, habiendo una fractura en la interfase entre las capas, atribuible al diferente comportamiento térmico de las capas con una composición química diferente;

- en todos los casos, el material refractario que forma la capa de la masa del refractario (SAC) no resultó dañado por el ensayo.

5 Estos resultados demuestran que

1. el material convencionalmente utilizado para revestir las cámaras de combustión (SAC) posee excelentes propiedades de resistencia al choque térmico;

2. Los refractarios están más sujetos a choque térmico que los refractarios convencionales (SAC) debido a la unión de capas con un comportamiento dilatométrico diferente.

10 Sin embargo, es bien sabido que los materiales densos que comprenden alúmina o carburo de silicio, considerados como una alternativa que mejora la propiedad de la resistencia a la corrosión en comparación con los materiales refractarios convencionales, se rompen fácilmente debido a los choques térmicos. Por lo tanto, los refractarios de la presente invención representan una alternativa mejorada en términos de resistencia al ciclo térmico.

Medición de refractariedad bajo carga

15 Esta es una medida que sirve para establecer la temperatura máxima a la que se pueden usar los refractarios.

La refractariedad bajo carga de los materiales compuestos refractarios de los dos ejemplos se midió de acuerdo con la norma EN 993-8. Es una medida específica del comportamiento de un material refractario sometido a los efectos combinados de una carga constante (0,2 MPa) y un aumento constante de la temperatura a lo largo del tiempo (5 K/min). Se realiza una medición de la curva de deformación de la probeta de ensayo en altura en función de la temperatura.

Con el fin de llevar a cabo el ensayo, se obtuvieron probetas de ensayo cilíndricas estándar ($d = 50 \text{ mm}$ y $a = 50 \text{ mm}$), con el eje del cilindro orientado en una dirección paralela al gradiente de composición.

En el gráfico de la Figura 7, se muestra un ejemplo de una deformación medida en la muestra MR1.

Los resultados de los dos ensayos se muestran en la Tabla 16.

25 Tabla 16 Resultados del ensayo de refractariedad bajo carga realizado en los materiales compuestos refractarios del ejemplo 1 (MR1) y del ejemplo 2 (BON)

Refractariedad bajo carga	Ejemplo 1 (MR1)	Ejemplo 2 (BON)
dLmax	0,842%	0,798%
T(dLmax)	1.243,8°C	1.261,1°C
T (0,5%)	1.405,9°C	1.412,8°C
T (1,0%)	1.454,3°C	1.474,0°C
T (2,0%)	1.505,5°C	1.527,9°C
T (5,0%)	1.615,6°C	-

Los resultados demuestran que los refractarios del ejemplo 1 (MR1) y del ejemplo 2 (BON) se expanden a pesar de la carga aplicada hasta una temperatura (TdLmax) de 1.243,8°C y 1.261,1°C, respectivamente. Por encima de estas temperaturas, los fenómenos de contracción comienzan a aparecer, lo que podría limitar su uso.

30 Dado que la temperatura del procedimiento de combustión (950°C) para producir energía o para la eliminación de residuos es inferior a la T (dLmax) de ambos ejemplos, se puede afirmar con absoluta confianza que los dos refractarios (MR1 y BON) se pueden usar para revestir el interior de cámaras de combustión.

La solución propuesta muestra una mayor resistencia a la corrosión debido a la acción de los álcalis en comparación con los materiales convencionalmente utilizados (aluminosilicatos).

35 Cuando se usa como una alternativa al refractario convencional, la solución propuesta muestra además un mejor rendimiento en ciclos térmicos que los materiales de alta densidad (alúmina y SiC).

Finalmente, la solución propuesta hace que los costes elevados de instalación del refractario de múltiples capas sean aceptables dado el mejor rendimiento del material en términos de resistencia a la corrosión y al choque térmico, lo que permite reducir los costes de mantenimiento, con una ganancia neta como resultado de la reducción de los tiempos de inactividad entre paradas de planta y reinicios.

40

REIVINDICACIONES

1. Un material refractario caracterizado por más de una capa con diferentes composiciones químicas, que comprende al menos:
 - a) una capa A (lado del fuego) de material refractario libre de sílice (SiO_2), que comprende en peso:
 - 5 del 80 al 99% de alúmina (Al_2O_3),
 - del 1 al 10% de óxido de calcio (CaO),
 - del 0 al 10% de magnesita (MgO),
 - b) una capa C (lado de la masa) de material refractario, que comprende en peso:
 - 10 del 50 al 90% de alúmina (Al_2O_3),
 - del 0,5 al 5% de óxido de calcio (CaO),
 - c) al menos una capa B (capa intermedia) de material refractario, interpuesta entre la capa A y la capa C, que comprende una mezcla del material de la capa A y del material de la capa C, que comprende:
 - 15 del 68 al 95,4% en peso de alúmina (Al_2O_3),
 - del 3,8 al 18% en peso de sílice (SiO_2),
 - del 0,8 al 8% en peso de óxido de calcio (CaO),
 - del 0 al 6% en peso de magnesita (MgO).
2. El material refractario de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material refractario de la capa A tiene un tamaño de partícula menor que o igual a 6 mm, y el material refractario de las capas B y C tiene un tamaño de partícula menor que o igual a 10 mm.
3. El material refractario de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las capas A y B tienen un espesor de 2 a 10 mm y la capa C tiene un espesor de 10 a 80 mm.
4. El material refractario de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material refractario de la capa B consiste en un % en volumen del material de capa A que varía del 50% al 75% y un % en volumen del material de capa C que varía del 25% al 50%.
5. El material refractario de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que comprende varias capas B, cada una de las cuales consta de un material refractario como se define en la reivindicación 4, teniendo dicho material un porcentaje en volumen del material de capa A que aumenta en función de la distancia de dicha capa B desde la capa C.
6. Un producto que consiste en el material refractario de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, realizado por conformación en moldes.
7. El uso del material refractario como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o del producto de acuerdo con la reivindicación 6, como un revestimiento de una cámara de combustión, preferiblemente con combustible que consiste en biomasa, en donde la capa A de dicho material está orientada hacia la cámara de combustión (lado del fuego) y la capa C está en la parte de atrás (lado de la masa).
8. El procedimiento para preparar el material refractario como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:
 - a) mezclar los componentes del material de la capa C, añadiendo agua destilada gota a gota hasta obtener una mezcla homogénea y fluida;
 - 40 b) colar la mezcla obtenida en la etapa a) en un molde de manera que se forme una capa de espesor homogéneo;
 - c) rayar la superficie de la capa C;
 - d) mezclar los componentes del material de una primera capa B1, añadiendo agua destilada gota a gota hasta obtener una mezcla homogénea y fluida;
 - e) colar la mezcla obtenida en la etapa d) sobre la capa C y distribuirla para formar una capa de espesor homogéneo;

- f) rayar la superficie de la capa B1;
- g) mezclar opcionalmente los componentes del material de una segunda capa B2, añadiendo agua destilada gota a gota hasta obtener una mezcla homogénea y fluida;
- 5 h) colar la mezcla obtenida en la etapa g) sobre la capa B anterior y distribuirla de manera que forme una capa de espesor homogéneo;
- i) rayar la superficie de la capa B2;
- l) repetir opcionalmente las etapas g) -i) una o más veces utilizando los componentes del material de una tercera capa B3, de una cuarta capa B4, etc.;
- 10 m) mezclar los componentes del material de capa A, añadir agua destilada gota a gota hasta obtener una mezcla homogénea y fluida;
- n) colar la mezcla obtenida en la etapa m) sobre la última capa B y distribuirla para formar una capa de espesor homogéneo;
- o) secar.
- 15 9. El procedimiento de aplicación del material refractario como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, a las paredes de una cámara de combustión, que comprende una etapa de rociado, con una pistola rociadora, mezclas refractarias /mezclas con una composición diferente, como se define en la reivindicación 1, de acuerdo con la siguiente secuencia: rociado de las mezclas: capa C, al menos una capa B, opcionalmente una o más capas B adicionales, y capa A.
- 20 10. El procedimiento de aplicación del material refractario como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, a las paredes de una cámara de combustión, que comprende una etapa de colocación de un revestimiento que consiste en el producto como se define en la reivindicación 6.

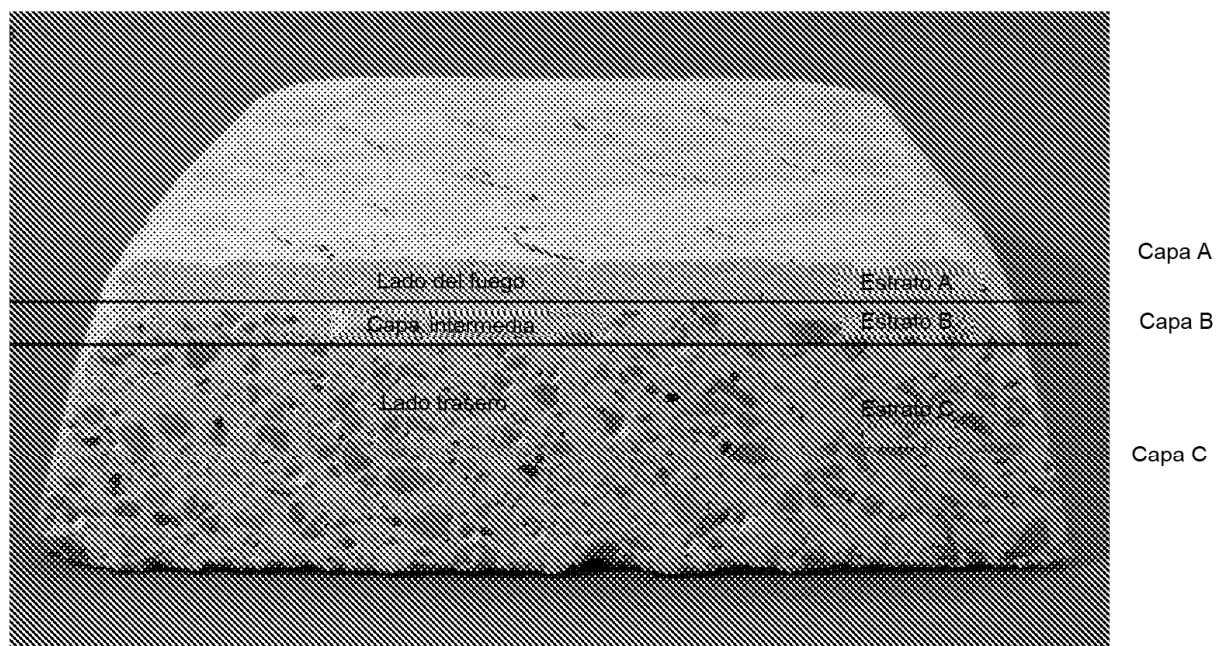


Figura 1

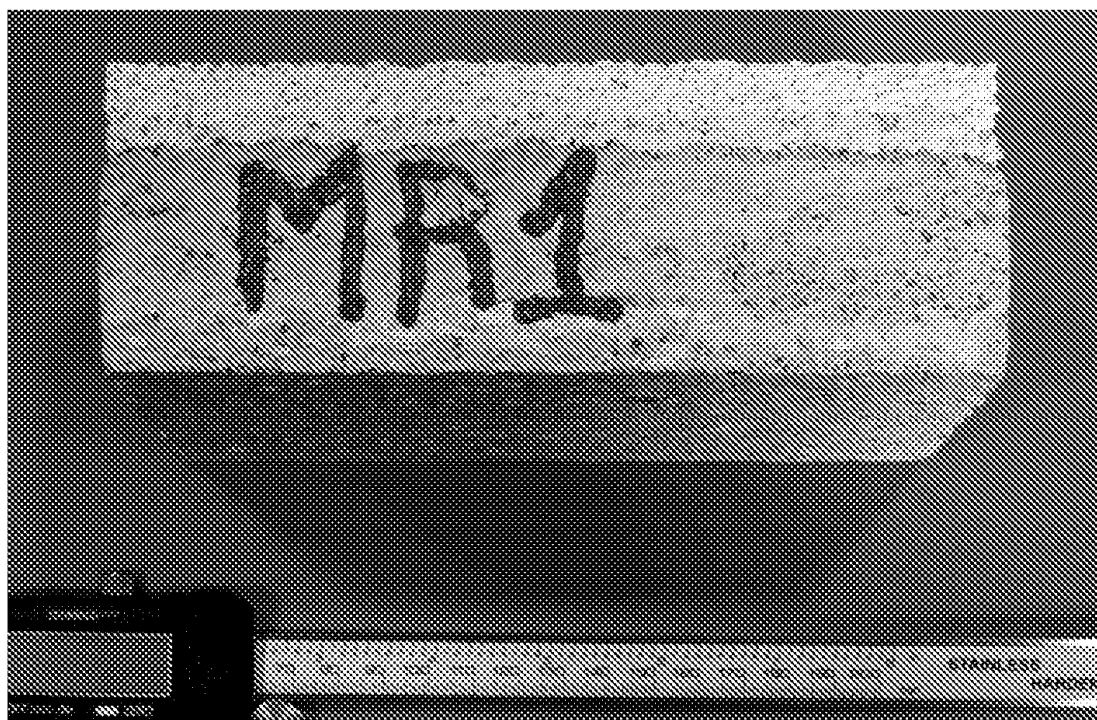


Figura 2

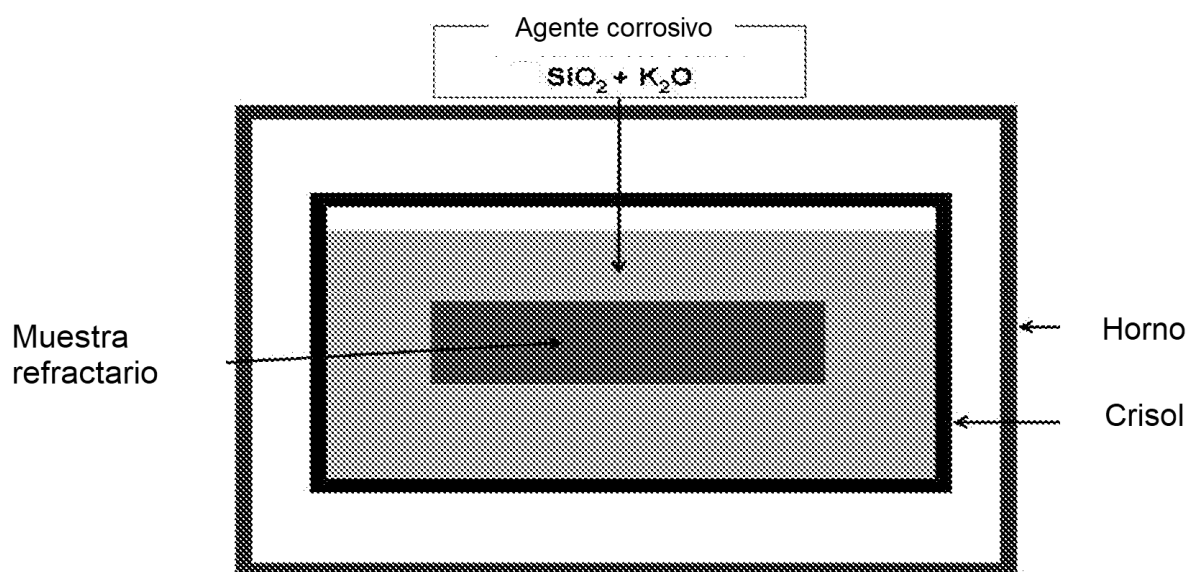


Figura 3

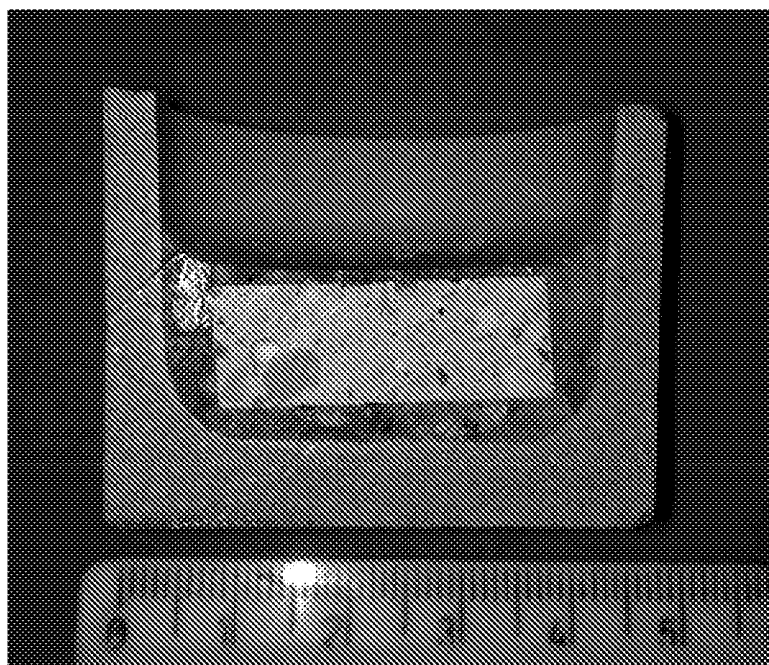


Figura 4

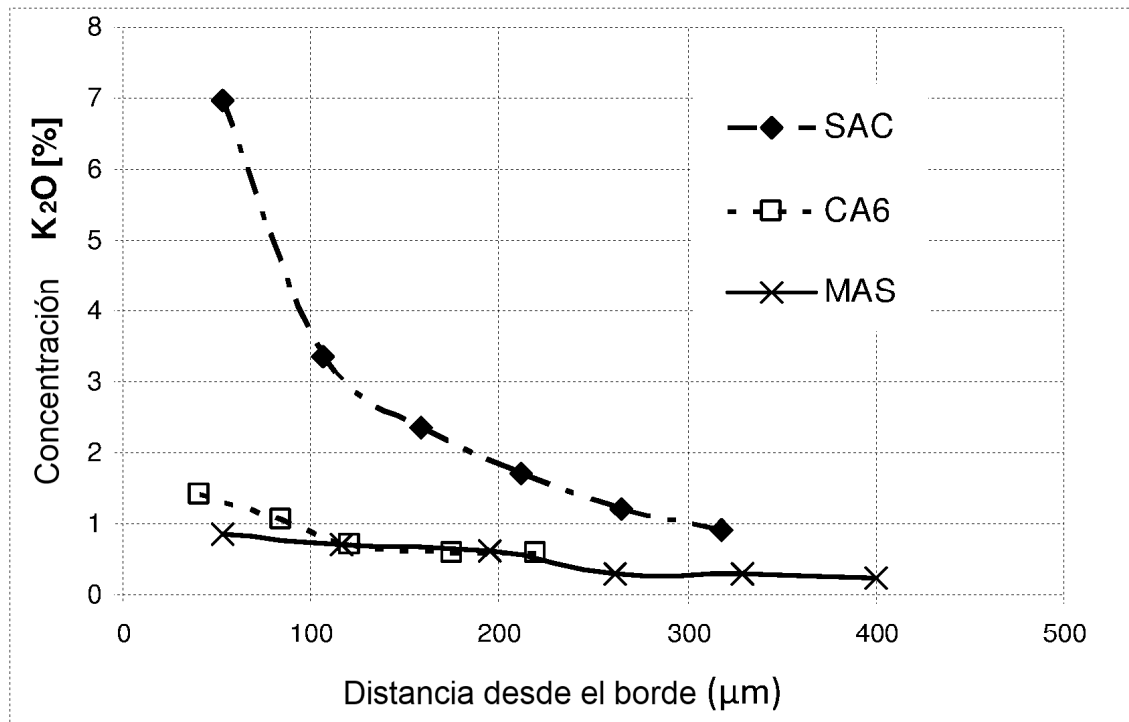


Figura 5



Figura 6

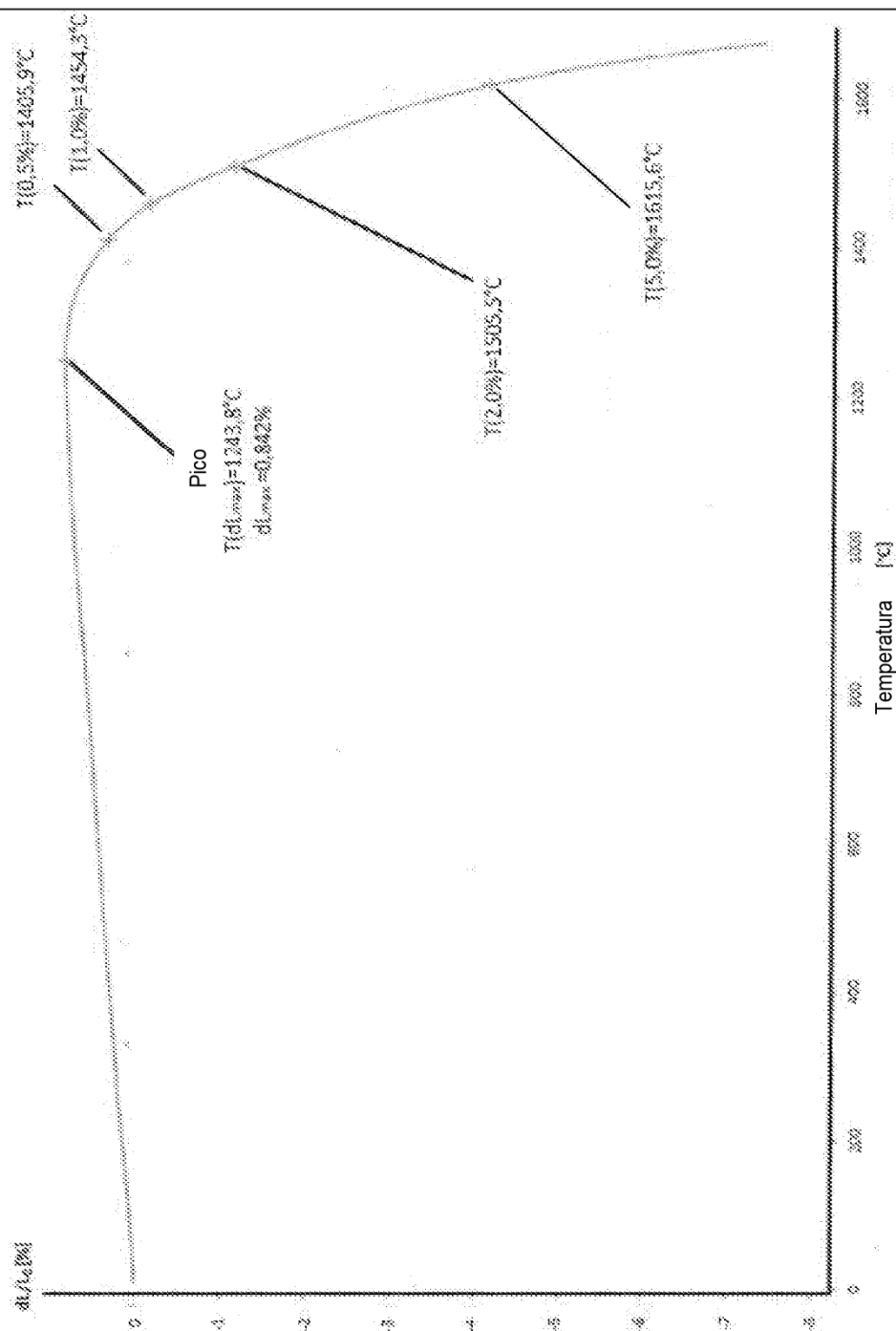


Figura 7